

تهیه نانوکامپوزیت TiO_2/Sb بر روی بستر نانولوله‌ی کربنی چند دیواره کربوکسیله و بررسی ویژگی فتوکاتالیستی در تخریب رنگ‌های آزو

مهیا محمدی^۱، شهرام مرادی^{۲*}، سید علی وزیری^۳ و مریم نوذری^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- استادیار مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۴، بازنگری نخست: مهر ۱۳۹۴، بازنگری دوم: آبان ۱۳۹۴، پذیرش: آذر ۱۳۹۴

چکیده: با لایه‌گذاری پیش ماده تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید و ویژگی (TTiP) و دوپه شده با فلز آنتیموان (Sb) به روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره کربوکسیله (MWCNT-COOH) و انجام کلسینه شدن، کامپوزیت‌های $MWCNT-COOH/TiO_2/Sb$ و $MWCNT-COOH/TiO_2$ تهیه شدند و از آن‌ها در تخریب فتوکاتالیستی رنگینه متیل اورانژ استفاده شد. عامل‌های دمای کلسینه و درصد نانولوله‌های کربنی از عوامل مورد بررسی در این پژوهش بودند. شناسایی عامل‌های ساختاری نانوکامپوزیت از جمله ریخت‌شناسی سطح و اطمینان از حضور دوپه شونده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مجهز به دستگاه EDAX صورت گرفته و اندازه‌گیری سایز ذرات و بررسی فازهای تشکیل شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. همچنین حضور گروه‌های عاملی با استفاده از FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، تخریب فتوشیمیایی محلول متیل اورانژ به‌عنوان مدل آلاینده از رنگ‌های آزو با استفاده از لامپ UVC انجام شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که فرایند تخریب با تابش نور UVC در حضور کاتالیست دوپه شده در مقایسه با حالت پایه TiO_2 بسیار سریع‌تر و از مقدار کاتالیست مصرفی به مقدار چشمگیری کاسته شد. همچنین بهترین زمان تخریب فتوکاتالیستی ۳۵ دقیقه برای نانوکامپوزیت $MWCNT-COOH/TiO_2$ و ۲۵ دقیقه برای نانوکامپوزیت $MWCNT-COOH/TiO_2/Sb$ بود.

واژه‌های کلیدی: نانو فتوکاتالیست، نانولوله کربنی، تیتانیوم دی اکساید، آنتیموان، نانوکامپوزیت

مقدمه

هنگامی که فتوکاتالیست در مجاورت تابش نور قرار می‌گیرد، با جذب انرژی فوتون باعث انتقال الکترون‌ها از تراز ظرفیت به تراز رسانی می‌شود. در نتیجه حفره‌ای مثبت در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود که با گروه‌های هیدروکسیل موجود در محیط واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل آزاد تولید می‌شود که اکسیدکننده‌ای

استفاده از فتوکاتالیست‌ها به‌عنوان یکی از روش‌های مورد استفاده برای از بین بردن آلودگی‌های محیط زیست به ویژه آلودگی‌های ناشی از ترکیب‌های آلی به وسیله‌ی دانشمندان پیشنهاد می‌شود [۱ تا ۲].

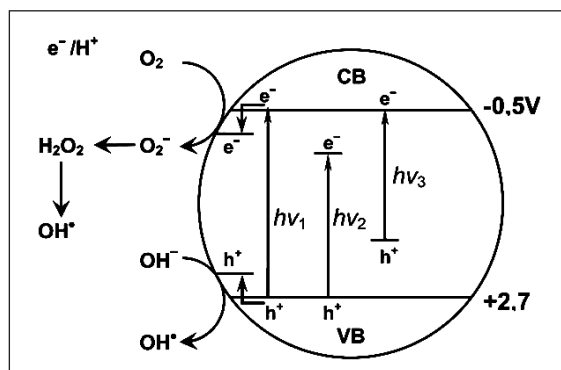
گذاری آن با نانولوله‌های کربنی است که فرآورده به‌دست آمده در کنار ویژگی فتوکاتالیستی، ویژگی‌های ویژه نانولوله‌های کربنی را نیز به همراه دارد.

نانولوله‌های کربنی با داشتن سطح ویژه بالا منجر به افزایش سرعت واکنش کاهش در فرایند فتوکاتالیستی می‌شوند. همچنین، لایه گذاری تیتانیا با نانولوله‌های کربنی باعث افزایش فاصله‌ی بین الکترون حفره شده به عبارتی برگشت الکترون به حفره را به تأخیر می‌اندازد که این مسئله باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود [۶ تا ۱۳]. نانولوله‌ها به دو دسته تک دیواره (SWNT) و چند دیواره (MWNT) تقسیم می‌شوند. در طی فرایند کربوکسیله کردن، گروه‌های عامل کربوکسیلیک اسید بر روی دیواره و سر نانولوله‌های کربنی می‌نشینند [۲۳ تا ۲۵ و ۲۰ تا ۲۱].

روش‌های متعددی برای سنتز TiO_2 دوپه شده وجود دارد. یکی از این روش‌ها سل-ژل است که در این روش، یون‌های دوپه شونده نخست طی آبکافت روی سطح TiO_2 جذب می‌شوند و در مرحله کلسینه شدن تعدادی از این یون‌ها وارد شبکه بلوری TiO_2 می‌شوند. این کار باعث کاهش گاف انرژی در TiO_2 شده و در نتیجه ویژگی خود تمیز شونده‌ی آن در طول موج‌های بلندتر دیده می‌شود. به دلیل تفاوت در شعاع یونی، طول عمر حفره و الکترون نیز زیاد شده که خود باعث افزایش ویژگی خود تمیز شونده می‌شود [۲۶ تا ۲۷].

در این پژوهش در ابتدا یک بستر مناسب برای ارتقا سطح مؤثر کاتالیست ایجاد شده و نانوکامپوزیت‌های $MWCNT-COOH/TiO_2$ با روش سل-ژل و با استفاده از مقدارهای مختلف نانولوله‌های کربنی کربوکسیله شده (MWCNT-COOH) و پیش ماده تیتانیم تترا ایزو پروپوکساید خالص (TTiP) سنتز شده و در دو دمای ۴۵۰ و ۶۰۰ °C کلسینه شدند. پس از بررسی گروه‌های عاملی، ریخت سطح، ترکیب فازهای به‌دست آمده و اندازه ذرات، ویژگی فتوکاتالیستی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته و بهترین ترکیب از نظر کمترین زمان تخریب شناسایی شد. در مرحله دوم نانوکامپوزیت دوپه شده با آنتیموان سنتز شده و ویژگی فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت.

قوی است. این اکسیدکننده به‌عنوان عامل تخریبی برای برخی آلاینده‌های آلی به شمار می‌رود. همچنین الکترون‌هایی که ایجاد می‌شوند، می‌توانند آلاینده‌های رنگی را احیا کنند. این الکترون‌ها از طرفی می‌توانند با O_2 موجود در سطح تیتانیا یا محلول در آب واکنش داده و آن را به رادیکال آنیون سوپر اکسید (O_2^-) تبدیل کنند (شکل ۱) [۳ تا ۱۰].



شکل ۱ سازوکار فتوکاتالیستی TiO_2 : $h\nu_1$; TiO_2 : $h\nu_2$ خالص، TiO_2 : $h\nu_3$ دوپه شده با فلز، TiO_2 : $h\nu_3$ دوپه شده با غیرفلز

کمپلکس‌های فلزی و کاتالیست‌های نیم‌رسانا به‌عنوان مواد فتوکاتالیستی شناخته شده‌اند. در این میان دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2)، به دلیل ویژگی‌های متمایزش، شایع‌ترین فتوکاتالیست نیم‌رساناست [۳ تا ۱۰].

اهمیت فتوکاتالیست‌ها در خصلت تخریبی، مصرف انرژی کم، شرایط ملایم، کنترل آسان و کاربردی بودن فرایند است [۱۱ تا ۱۳]. برای به دست آوردن TiO_2 با ویژگی فتوکاتالیستی زیاد غلبه بر سه مشکل از جمله: توانایی جذب کردن طیف مرئی، جلوگیری از ترکیب مجدد بارهای جدا شده و کاهش گاف انرژی مطرح است. یکی از روش‌های کاهش گاف انرژی دوپه کردن TiO_2 با فلزاتی مانند Pt, Cu, Au, Mo, Fe, Ag و نافلزاتی از قبیل S, N و C است [۱۲ تا ۱۵]. گزارش‌هایی از بررسی اثرات دوپه کردن Sb در ساختار TiO_2 در چند سال اخیر منتشر شده است [۱۶ تا ۱۸]. روشی دیگر برای افزایش ویژگی فتوکاتالیستی TiO_2 ، لایه

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مولی ۴۳:۰٫۲:۱ (۲۵ ml) اتانول به همراه ۰٫۳ ml نیتریک اسید و ۱٫۵ ml آب یون‌زدایی شدن) با هم مخلوط و ۱۰ دقیقه هم زده شد.

مخلول دوم به محلول اول افزوده شده و پس از آن MWCNT-COOH به مقدار مشخص به سامانه افزوده و پخش شد. مخلوط به‌دست آمده به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد تا فرایند ژل شدن تکمیل شود. ژل به‌دست آمده در آون با دمای 40°C خشک شده و در کوره به مدت ۴ ساعت در دماهای 450°C و 600°C گرما داده و کلسینه شد. لازم به ذکر است که نمونه‌ای از نانوفتوکاتالیست TiO_2 بدون افزودن نانولوله کربنی به‌منظور امکان مقایسه میان زمان‌های به‌دست آمده برای تخریب فتوکاتالیستی نیز سنتز شد. شماره نمونه‌ها به همراه مقدارهای استفاده شده در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱ مقدارهای استفاده شده برای سنتز نمونه‌های نانوفتوکاتالیست

شماره نمونه	TTiP (ml)	MWCNT-COOH (g)	دمای کلسینه شدن ($^{\circ}\text{C}$)
۱	۱٫۵	۰٫۰۱	۴۵۰
۲	۱٫۵	۰٫۰۲	۴۵۰
۳	۱٫۵	۰٫۰۱	۶۰۰
۴	۱٫۵	۰٫۰۲	۶۰۰

دوپه کردن فلز آنتیموان (Sb) در نانوکامپوزیت MWCNT-COOH/TiO₂

در این پژوهش به‌منظور ارتقاء ویژگی فتوکاتالیستی فلز Sb در سامانه دوپه شده است. برای تهیه این نانوفتوکالیست به‌صورت زیرمخلول اول: ۱٫۵ ml TTiP، در مدت زمان ۲۰ دقیقه به ۵۰ ml اتانول مطلق افزوده و بر روی همزن به‌شدت هم زده شد. سپس HPC به مقدار ۰٫۱ گرم به آن افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. محلول دوم: محلول کلرید آنتیموان با غلظت 0.04 M مولار در اتانول تهیه شد.

محلول سوم: آب یون‌زدایی شده، نیتریک اسید، اتانول به نسبت مولی ۴۳:۰٫۲:۱ (۲۵ ml) اتانول به همراه ۰٫۳ ml نیتریک اسید

مواد مورد استفاده در پژوهش عبارت‌اند از: تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید (TTiP، ۹۹٫۵٪)، نانولوله‌های کربنی کربوکسیله شده (MWCNT-COOH (OD<8nm, L~30μm, purity>95%)، اتانول مطلق (C₂H₅OH، ۹۹٪)، نیتریک اسید (HNO₃، ۶۵٪)، هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC)، آنتیموان تری کلراید (SbCl₃، ۹۹٪) و متیل اورانژ (MO). تمامی مواد از شرکت Merck تهیه شده است.

برای بررسی پیوندهای موجود در نمونه از دستگاه FT-IR با مدل Thermo Nicolet Nexus 870 در گستره 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} استفاده شد، برای بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها به‌صورت کیفی از XRD استفاده شده است. دستگاه مورد استفاده مدل SCIFERT-3003 PTS و لامپ به‌کار رفته در این دستگاه K α مربوط به کاتد مس بود.

برای ریخت‌شناسی سطح نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی از میکروسکوپ FE-SEM مدل MIRA3 TESCAN استفاده شده است. منبع تابش مورد استفاده، لامپ مدادی UVC (۵W) ساخت کمپانی Hach کشور آمریکا بود. از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Cary UV-Vis 100 برای بررسی میزان جذب آلاینده استفاده شده است.

روش‌ها

ساخت نانوکامپوزیت‌های MWCNT-COOH/TiO₂

برای ساخت نانو کامپوزیت MWCNT-COOH/TiO₂ دو محلول با شرایط زیر تهیه شد [۲۲]:

محلول اول: TTiP و اتانول با نسبت مولی ۱:۷۵ از TTiP به اتانول، در مدت زمان ۲۰ دقیقه به اتانول مطلق افزوده شده (۱٫۵ ml) تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید به همراه ۷۰ ml اتانول) و بر روی همزن به‌شدت هم زده شد. سپس HPC به مقدار (g/gsol) 5.09×10^{-5} به آن افزوده شده و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. محلول دوم: آب یون‌زدایی شدن، نیتریک اسید، اتانول با نسبت

نتیجه‌ها و بحث

بررسی طیف FT-IR

شکل شماره ۳ طیف‌های FT-IR به‌دست آمده از نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

پیک‌های موجود در 550 تا 700 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش خمشی پیوند $Ti-O-Ti$ و ارتعاش خمشی پیوند $O-Ti-O$ است. پیک‌هایی که در 1160 ، 1240 و 1080 cm^{-1} مشاهده می‌شوند نمایانگر گروه $C-O$ است که در طی فرایند ساخت به‌طور کامل خارج نشده‌اند. در طی فرایند آبکافت TTip مقدار زیادی ایزوپروپیل الکل تولید شده و باعث ظهور پیوند هیدروکسیل در سطح و پیک پهن در ناحیه 3430 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی OH است می‌شود [۳۰].

پیک‌های موجود در نواحی 1212 ، 1153 و 1080 cm^{-1} مربوط به پیوند $Ti-OH$ است. پیک موجود در ناحیه 1636 cm^{-1} به دلیل جذب مولکول‌های آب است که پس از فرایند سل - ژل به‌طور کامل از محیط خارج نشده‌اند. همچنین پیک‌های نواحی 1635 تا 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل که به‌صورت فیزیکی جذب شده‌اند، است.

پیک ناحیه 450 cm^{-1} نیز شاخص فاز آاناتاز است. که در شکل ۳-ب به دلیل تشکیل درصد بالای فاز آاناتاز این پیک مشاهده می‌شود.

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های $MWCNT-COOH/TiO_2$

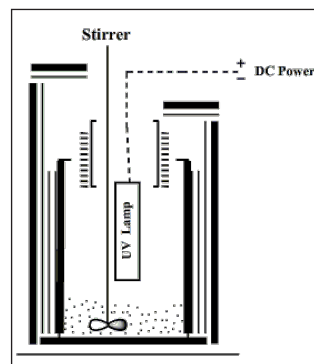
با توجه به حساسیت دمایی شبکه‌ی بلوری در اثر شرایط تولید با دو فاز آاناتاز و روتایل روبه‌رو هستیم که بررسی الگوهای XRD نمونه‌های وجود ساختارهای فوق را تأیید می‌کند در هر نمونه با توجه به معادله‌ی شرر اندازه بلورها در حدود 31 nm به دست آمد. با توجه به الگوهای به‌دست آمده فاز غالب در تمامی نمونه‌ها فاز آاناتاز است (JCPDS: 01-084-1285) شکل ۴ نشان‌دهنده الگوی XRD نمونه‌های شماره ۲ و ۴ است. شکل ۴-ج نشان‌دهنده الگوی XRD نانوکامپوزیت $MWCNT/TiO_2/Sb$

و 1.5 ml آب یون‌زدایی شده) با هم مخلوط شده و 10 دقیقه هم زده شد. سپس محلول آنتیموان با نسبت مولی 0.00136 به محلول سوم افزوده شد (3 ml محلول الکلی آنتیموان).

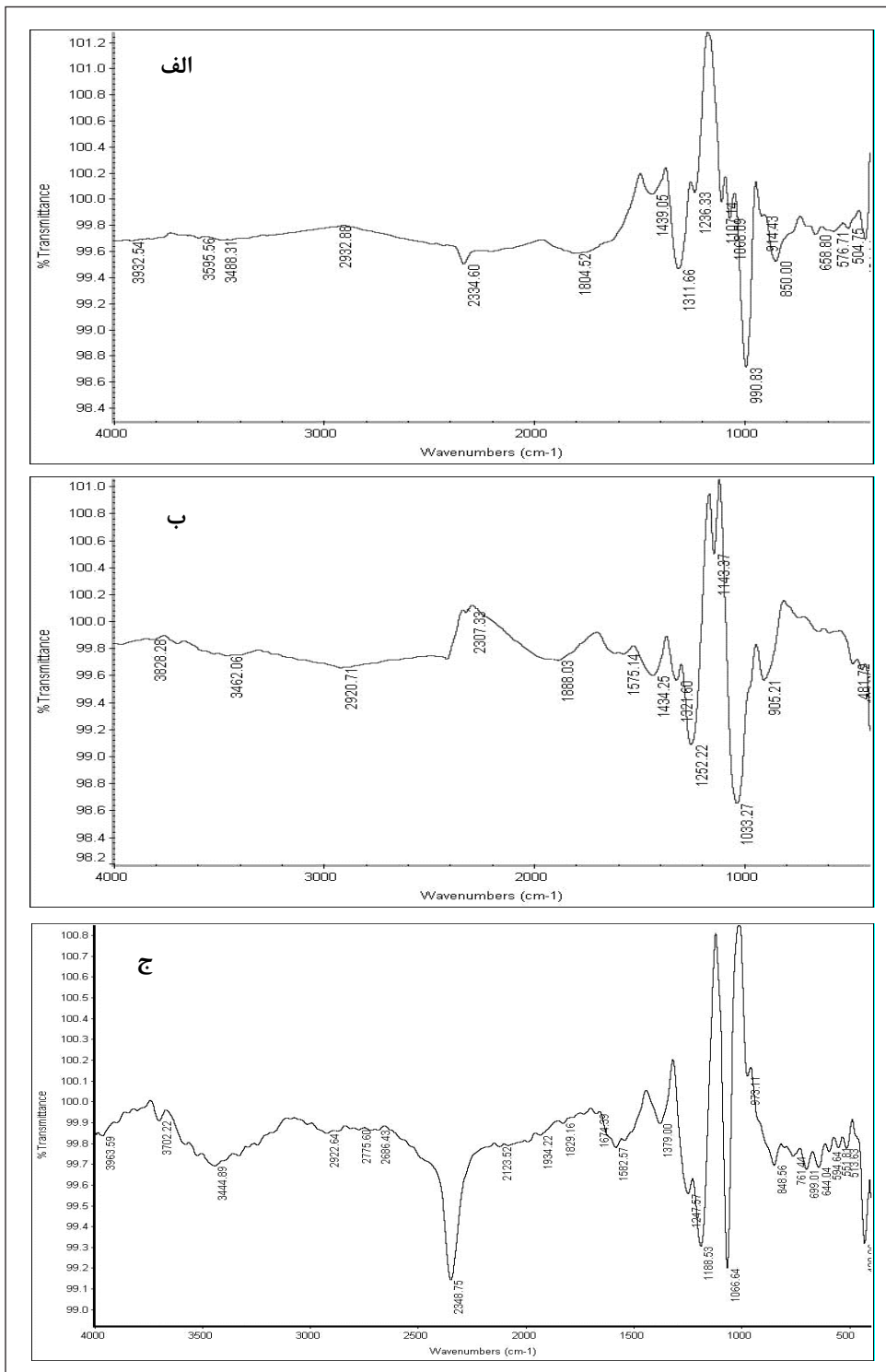
مخلوط محلول دوم و سوم به محلول اول افزوده و سپس 0.2 گرم از $MWCNT-COOH$ به این مخلوط افزوده شد. پس از آن به مدت 72 ساعت در دمای اتاق نگهداری شد تا به‌صورت ژل درآید. ژل به‌دست آمده در آن خشک و سپس در کوره به مدت 4 ساعت در دمای 600 °C گرما داده شد.

بررسی ویژگی فتوکاتالیستی

برای بررسی ویژگی فتوکاتالیستی از لامپ مدادی UVc و راکتور طراحی شده‌ای به حجم 25 ml از نوع بسته استفاده شد. راکتور رنگ شده و با پوشش مناسبی پوشانده شد (شکل ۲). افزون بر آن یک محفظه چوبی برای اطراف آن ساخته شد تا از خروج نور جلوگیری شود. 0.1 گرم نانو فتوکاتالیست به 25 ml محلول 5 ppm از متیل اورانژ افزوده و قبل از نوردهی به مدت 15 دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد تا سوسپانسیون یکنواخت و همگن تشکیل شود. همچنین نمونه شاهد حاوی 0.1 g نانوفتوکاتالیست به همراه 25 ml آب مقطر تهیه شده و قبل از آزمایش فراصوت شد. جذب اولیه با استفاده از دستگاه Cary UV-Vis 100 SPECTROPHOTOMETER (UV-Vis) در طول موج مربوط به بیشینه جذب متیل اورانژ (λ_{max}) برابر با 465 nm خوانده شده و نوردهی آغاز شد. در بازه‌های زمانی متناوب نمونه‌گیری انجام شده و جذب خوانده شد.

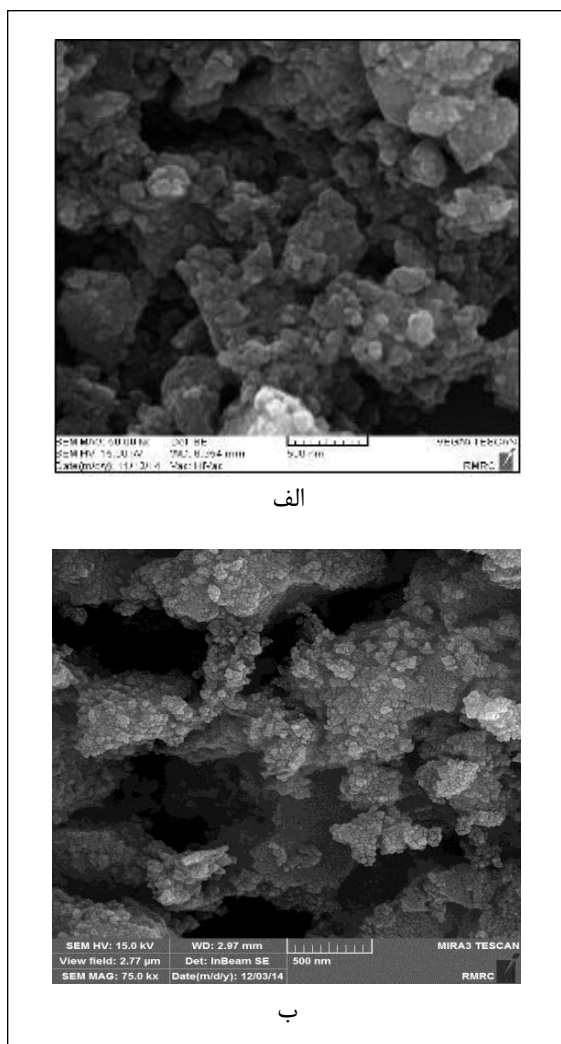


شکل ۲ راکتور واکنش فتوکاتالیست



شکل ۳ طیف FT-IR نانو کامپوزیت‌های تهیه شده: (الف) نمونه شماره ۲ (MWCNT-COOH/TiO₂ تهیه شده در ۴۵۰ °C)، (ب) نمونه شماره ۴ (MWCNT-COOH/TiO₂، تهیه شده در ۶۰۰ °C) و (ج) نمونه شماره ۴ دوپه شده با آنتیموان MWCNT-COOH/TiO₂/Sb

ویژگی فتوکاتالیستی می‌شود (شکل ۵).
 طیف‌های EDX نمونه‌های $MWCNT-COOH/TiO_2$ و $MWCNT-COOH/TiO_2/Sb$ در شکل‌های ۶ و ۷ آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود عنصرهای مربوط به این نمونه‌ها مشخص شده‌اند. وجود طلا مربوط به پوشش‌دهی نمونه‌ها پیش از قرار گرفتن در میکروسکوپ است. درصد وزنی عنصرها در نمونه‌ها در جدول‌های ۵ و ۶ آورده شده‌اند.



الف

ب

شکل ۵ تصویرهای FE-SEM (الف) نمونه شماره ۴، نانوکامپوزیت $MWCNT-COOH/TiO_2$ (تهیه شده در $600^\circ C$) و (ب) نمونه شماره ۴ دوپه شده با آنتیموان $MWCNT-COOH/TiO_2/Sb$

در دمای $600^\circ C$ است. میانگین اندازه‌ی این ذرات بر اساس معادله‌ی شرر [۲۶] 20 nm به دست آمد. همچنین درصد فاز آنتاز به استفاده از تعیین ۵ پیک شاخص فاز آنتاز و تعیین درصد شدت پیک‌های مربوط به فاز آنتاز نسبت به شدت پیک‌های کل محاسبه شد. درصد فاز آنتاز برابر با 68.98% به دست آمد. پیک‌هایی که در زاویه‌های 37.5° ، 47.5° ، 53.8° و 54.9° قرار دارند مربوط به فاز آنتاز بوده و بنابراین، فاز اصلی آنتاز است و پیک‌های موجود در زاویه‌های 30.2° و 55° پیک‌های شاخص مربوط به فاز $SbTi_{2.5}$ است. پیک آنتاز در نمونه شماره ۴ نسبت به دو نمونه دیگر شدت بیشتری داشته و اندازه بلورها در نمونه $MWCNT-COOH/TiO_2/Sb$ نسبت به دو نمونه دیگر کوچک‌تر است.

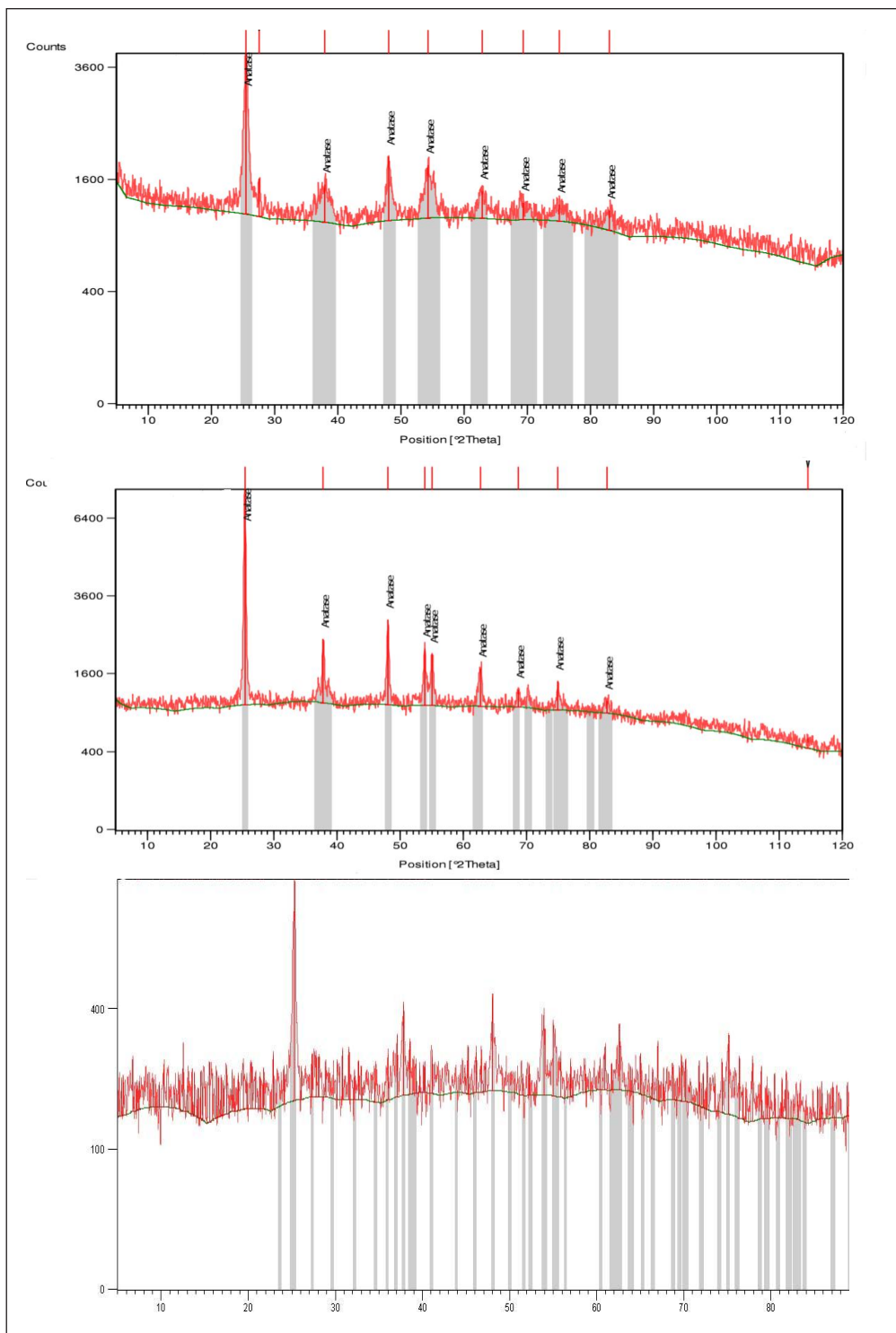
جدول ۲ فازهای بلوری و اندازه نانوذره‌های بلوری نمونه‌های تهیه شده

نمونه	درصد فازها	اندازه بلورها (nm)	فازهای تشکیل شده
شماره ۲	۸۶.۰۵	۲۹.۸	TiO_2 Antase
شماره ۴	۱۰۰	۳۱.۴	TiO_2 Antase
شماره ۴ دوپه شده با آنتیموان	۶۸.۹۸	۲۰.۳	TiO_2 Antase
	۳۱.۰۲	۴۴.۷	$SbTi_{2.5}$

بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه‌ها

تصویرهای FE-SEM سطح نمونه‌ها پس از مراحل بارگذاری TiO_2 بر روی $MWCNT-COOH$ و کلسینه شدن، بیانگر ایجاد تغییر رنگ ریخت نمونه‌هاست. این تصویرها نشان می‌دهد که ذره‌های تشکیل شده حالت خوشه‌ای و بهم چسبیده ریز و درشت کروی هستند. این تصویرها بیانگر این است که اندازه‌ی به دست آمده در مقیاس نانو هستند.

تصویر FE-SEM مربوط به نمونه‌ی دوپه شده با آنتیموان نشان می‌دهد که ذرات به خوبی از یکدیگر جدا و پراکنده شده‌اند. این پراکندگی باعث نفوذ بهتر آنتیموان در میان ذرات و بهبود



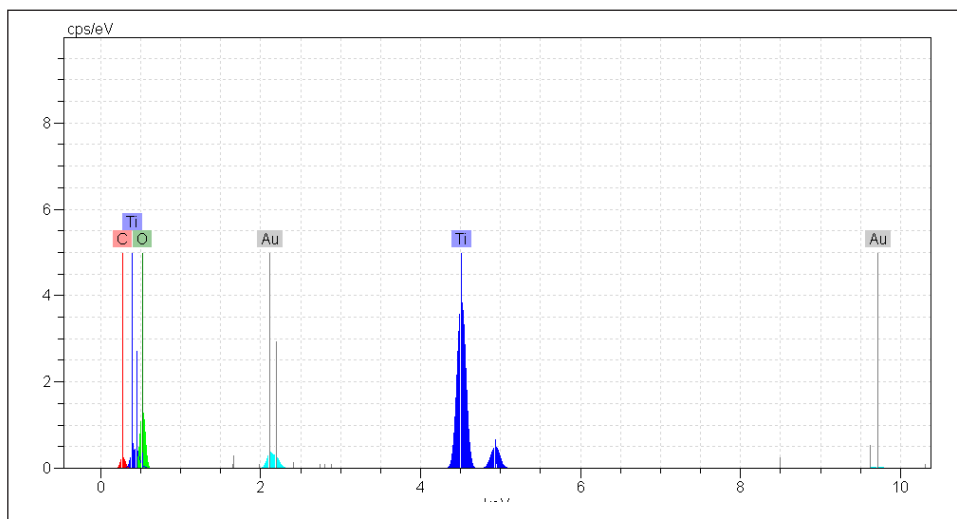
شکل ۴ (الف) الگوی XRD نمونه شماره ۲، نانوکامپوزیت $(0.02/1.5 - 450^\circ\text{C})$ MWCNT-COOH/TiO₂، (ب) الگوی XRD نمونه شماره ۴، نانوکامپوزیت MWCNT-COOH/TiO₂/Sb و (ج) الگوی XRD نمونه شماره ۴ دوپه شده با آنتیموان $(0.02/1.5 - 600^\circ\text{C})$ MWCNT-COOH/TiO₂

جدول ۶ تجزیه عنصری نمونه $MWCNT-COOH/TiO_2/Sb$ با EDX

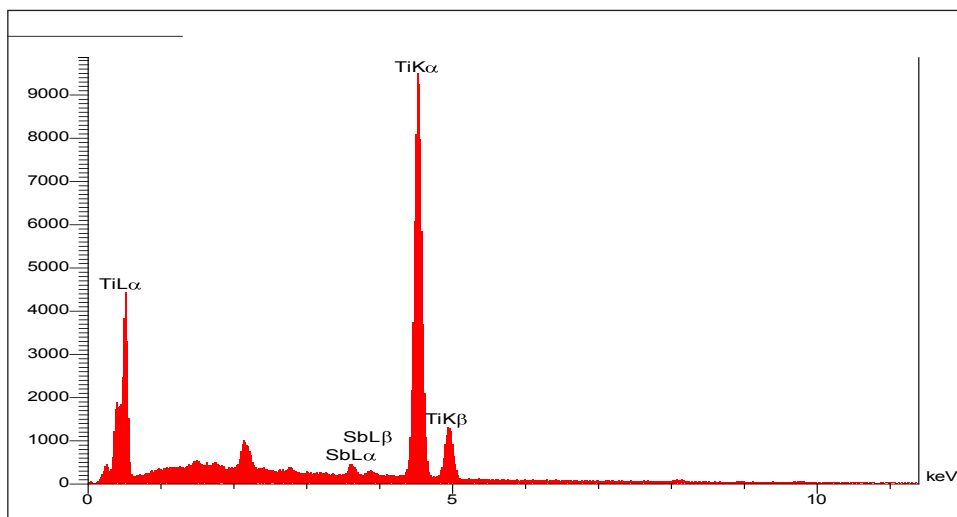
عنصر	درصد اتمی	درصد وزنی	خط طیفی
Ti	۹۹٫۶۰	۹۸٫۹۹	$K\alpha$
Sb	۰٫۴۰	۱٫۰۱	$K\alpha$

جدول ۵ تجزیه عنصری نمونه $MWCNT-COOH/TiO_2$ با EDX

عنصر	درصد اتمی	درصد وزنی	خط طیفی
Ti	۶۶٫۲۴	۸۰٫۲۹	$K\alpha$
C	۳۳٫۷۶	۱۹٫۷۱	$K\alpha$



شکل ۶ طیف EDX مربوط به نمونه $MWCNT-COOH/TiO_2$

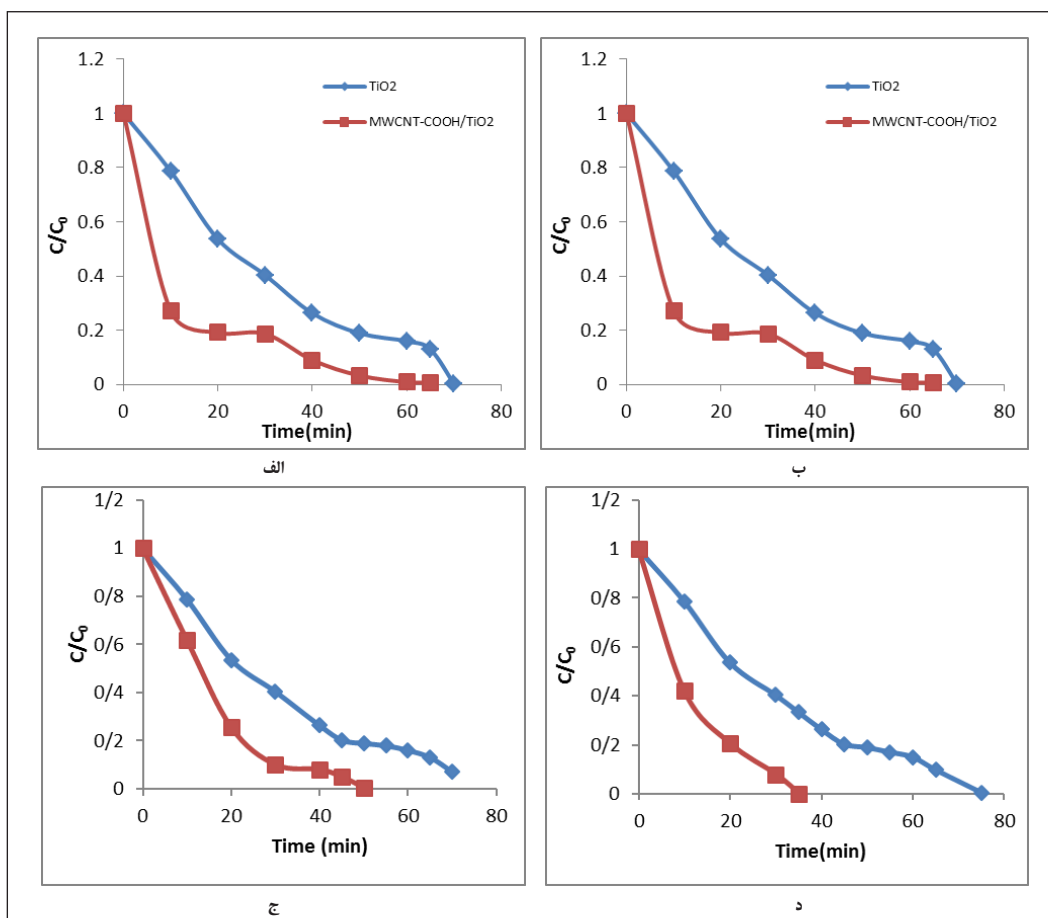


شکل ۷ طیف EDX مربوط به نمونه $MWCNT-COOH/TiO_2/Sb$

بررسی ویژگی فتوکاتالیستی

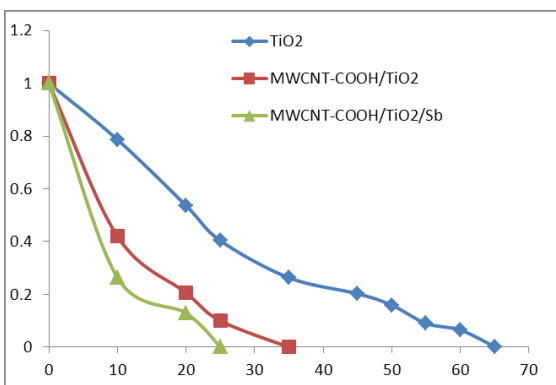
این گونه توجیه کرد که در دمای ۲۰۰ تا ۲۵۰°C فرایند اکسایش بر روی تیتانیم ایزو پروپوکساید انجام و در دمای ۳۵۰°C ذرات تیتانیم اکسید به صورت بی شکل (آمورف) تشکیل می شود. با افزایش دما از ۳۵۰ تا ۵۵۰°C ساختار آمورف ذرات تیتانیم اکساید تبدیل به ساختار آاناتاز می شود و از دمای ۶۰۰°C به بعد این ساختار تبدیل به روتایل می شود. نانولوله های کربنی نیز تا دمای ۴۵۰°C تثبیت می شوند و بعد از آن شروع به تخریب می کنند به صورتی که در ابتدا در دمای حدود ۵۰۰°C ترکیبات چند دیواره ها تخریب شده و در دماهای بالاتر این دیواره ها کوچک تر شده و در نهایت به CO₂ تبدیل می شوند. خواص فتوکاتالیستی این نمونه ها در دمای محیط بررسی شد.

برای بررسی قدرت و زمان تخریب نانوفتوکاتالیست های تهیه شده از متیل اورانژ به عنوان آلاینده آزو استفاده شد. نتیجه های به دست آمده از بررسی در شکل ۸ آورده شده اند. نتیجه های به دست آمده نشان می دهد که نمونه های تهیه شده در دمای ۶۰۰°C به دلیل دارا بودن فاز آاناتاز بیشتر نسبت به نمونه های تهیه شده در ۴۵۰°C، تخریب آلاینده متیل اورانژ را در زمان کمتر و در ۳۵ دقیقه انجام داده اند. در نتیجه بهترین دمای کلسینه شدن برای دستیابی به ویژگی فتوکاتالیستی بهتر در مورد نمونه های تهیه شده، دمای ۶۰۰°C است. به طور کلی دمای کلسینه شدن نمونه های تهیه شده را می توان



شکل ۸ ویژگی فتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده: (الف) نمونه شماره ۱ MWCNT-COOH/TiO₂ (تهیه شده در دمای ۴۵۰°C و شامل ۰/۰۱ گرم نانولوله کربنی)، (ب) نمونه شماره ۲ MWCNT-COOH/TiO₂ (تهیه شده در دمای ۴۵۰°C و شامل ۰/۰۲ گرم نانولوله کربنی)، (ج) نمونه شماره ۳ MWCNT-COOH/TiO₂ (تهیه شده در دمای ۶۰۰°C و شامل ۰/۰۱ گرم نانولوله کربنی) و (د) نمونه شماره ۴ MWCNT-COOH/TiO₂ (تهیه شده در دمای ۶۰۰°C و شامل ۰/۰۲ گرم نانولوله کربنی)

اثر مقدار نانولوله‌های کربنی



شکل ۹ مقایسه ویژگی فتوکاتالیستی نمونه‌های TiO_2 ، نمونه ۴ (MWCNT-COOH/ TiO_2) و نمونه شماره ۴ دوپه شده با آنتیموان

نتیجه‌گیری

در این پروژه پژوهشی، ابتدا سنتز نانو فتوکاتالیست MWCNT-COOH/TiO₂ با درصد‌های وزنی متفاوت مفاوت MWCNT-COOH در دو دمای متفاوت کلیسینه شدن، انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که برای ساخت نانوکامپوزیت MWCNT-COOH/TiO₂ به منظور بررسی ویژگی فتوکاتالیستی، مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی برای تخریب آلاینده آزو، ۰.۲ g و دمای کلیسینه شدن نمونه ۶۰۰ °C است که در این صورت بهترین زمان تخریب به دست آمده ۳۵ دقیقه است. دوپه شدن فلز آنتیموان باعث کاهش اندازه ذرات و افزایش ویژگی فتوکاتالیستی شده و زمان تخریب را تا ۲۵ دقیقه کاهش می‌دهد. در نتیجه استفاده همزمان از نانولوله‌های کربنی و دوپه کردن عنصرها می‌تواند روشی مفید برای کاهش دادن زمان تخریب رنگ‌های آزو با استفاده از نانو فتوکاتالیست‌های بر پایه TiO_2 باشد.

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی ویژگی فتوکاتالیستی افزایش یافته و آلاینده در زمان کمتری تخریب می‌شود. حضور گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید باعث افزایش برهم کنش‌ها در سامانه و همچنین منجر به پخش شدن نانولوله‌های کربنی در مخلوط می‌شود. اثر نانولوله‌های کربنی به این صورت است که نانولوله‌های کربنی با داشتن سطح ویژه بسیار بالا و مکان‌های فعال با کیفیت بالا منجر به افزایش سرعت واکنش کاهش در فرایند فتوکاتالیستی می‌شوند و همچنین باعث افزایش فاصله‌ی بین الکترون-حفره شده به طوری که برگشت الکترون به داخل حفره را به تأخیر انداخته و نوار انرژی را اصلاح می‌کنند که آن نیز به نوبه خود باعث افزایش ویژگی‌های فتوکاتالیستی می‌شود. بهترین زمان تخریب به دست آمده ۳۵ دقیقه برای نمونه چهارم است.

اثر دوپه شدن فلز آنتیموان بر ویژگی فتوکاتالیستی

پس از به دست آوردن مقدارهای بهینه نانولوله کربنی و همچنین دمای کلیسینه شدن، در مرحله‌ی بعدی فلز آنتیموان در ساختار نانوکامپوزیت به منظور افزایش خواص فتوکاتالیستی دوپه شد. با توجه به زمان‌های به دست آمده برای تخریب رنگ آزو، نمونه شماره ۴ سنتز شده و آنتیموان به عنوان دوپه شونده به آن افزوده شد. دوپه کردن فلز آنتیموان باعث کاهش گاف انرژی در TiO_2 شده و همچنین با کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذرات و افزایش سطح‌فعال همراه است. اندازه‌گیری ویژگی فتوکاتالیستی نشان می‌دهد که زمان تخریب کاهش یافته به ۲۵ دقیقه رسیده است. شکل ۹ نشان‌دهنده مقایسه میان زمان تخریب محلول متیل اورانژ با استفاده از TiO_2 سنتز شده بدون افزودن نانولوله‌های کربنی، نمونه شماره ۴ و نمونه شماره ۴ دوپه شده با آنتیموان است.

مراجع

- [1] Coleman, H. M., Eggins, B. R., Byrne, J. A., Palmer, F. L., King, E. (2000) Photocatalytic Degradation of 17-β-oestradiol on immobilized TiO_2 , Appl. Catal. B: Environ. 24, L1-L5
- [2] Moradi dehaghi, S., Ghasemi Mobtaker, H., Ahmadi, S. J., Aberoomand azar, (2012) Investigation of coupled system effect on photocatalytic activity of TiO_2/M nanocomposite,

- Fresen. Environ. Bull., 21, 1-7
- [3] Li. H., Wang, J., Li, H., Yin, S., Sato, T. Mater. Lett., 63, 1583- 1585, 2009.
- [4] Ohno, T., Numakura, K., Itoh, H., Suzuki, H., Matsuda. T. Mater. Lett., 63, 1737- 1739, 2009.
- [5] Tian, J., Chen, L., Dai, J., Wang, X., Yin, Y., Wu, P. Ceram. Int., 35, 2261-2270, 2009.
- [6] Ahmed, M. A., J. Photochem. Photobiol. A., 238, 63- 70, (2012).
- [7] Yu. Y., Yu. J. C., Chan. C. Y., Che. Y. K., Zhao. J. C., Ding. L., Ge. W. K, Wong. P. K., Appl. Catal. B: Environ. 61, 1, 2001.
- [8] Ahmmad. B., Kusumoto. Y., Somekawa, Sike-da. M., Catal. Commun. 9, 1410, 2008.
- [9] Lee. T.Y., Alegaonkar. P. S., Yoo. J. B., Thin Solid Films 515, 5131, 2007.
- [10] Sánchez. M., Guirado. R., Rincón. M. E., J. Mater. Sci: Mater. Electron. 18, 1131, 2007.
- [11] Sakthivel. S., Neppolian. B., Shankar. M.V., Arabindoo. B., Palanichamy. M., Murugesan. V., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 77, 65–82, 2003.
- [12] Mrowetz. M., Selli. E., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 180, 15–22, 2006.
- [13] You. X. F., Chen. F., Zhang. J. L., Anpo. M., J. Catal. Lett. 102, 247–250, 2005.
- [14] Zhang. H., Zhu. H., J. Appl. Surf. Sci, 258, 10034- 10041, 2012.
- [15] Liu. B., Wang. X., Cai. G., Wen. L., Song. L. Y., Zhao. X., J. Hazard. Mater. 169, 1112- 1118, 2009.
- [16] T. Hakoda, K. Matsumoto, A. Mizuni, K. Hiroto, J. Appl. Catal. A: General, 357 (2009) 244- 249.
- [17] Sun. S., Ding. J., Bao. J., Gao. C., Qi. Z. M., Yang. X. Y., He. B., Li. C. X., J. Appl. Surf. Sci, 258, 5031- 5037, 2012.
- [18] Riaz. N., Chong. F. K., Dutta. B. K., Man. Z. B., Khan. M. S., Nurlaela. E., Chem, Eng. J, 185-186, 108- 119, 2012.
- [19] Wang. M., Bai. S., Chen. A., Duan. Y., Liu. Q., Li. D., Liu. Y., Electrochim. Acta, 77, 54- 59, 2012.
- [20] Lee. Y., Kim. Y., Jeong. H., Kang. M., Ind. Eng, Chem 14, 655- 660, 2008.
- [21] Moradi, S., Aberoomand –Azar, P., Raeis- Farshid, S., Abedini- Khorrami, S., Givianrad, M. H. (2012) The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite, J. Saudi. Chem. Soci, in press
- [22] Nozari, M., Moradi Dehaghi, S. (2015) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of pure and Sb co-doped TiO₂ nano photocatalyst, Fresen. Environ. Bull., 24, 3505- 3514
- [23] Guldi. D.M., Rahman. G., Zerbetto. F., Prato. M., Acc. Chem. Res., 38, 871–8, 2005.
- [24] Sgobba. V., Rahman. G., Ehli. C., Guldi. D. M., RSC Nanoscience and Nanotechnology Series, 329–79, 2006.
- [25] Bandaru. P.R., J. Nanosci Nanotechnol 7, 1239–67, 2007.
- [26] Wei. B. Q., Vajtai. R., Ajayan. P. M., J. Appl. Phys. Lett., 79, 1172, 2001.
- [27] Zdenko, S., Dimitrios. T., Konstantinos. P., Costas. G., Progress in Polymer Science, 35, 357–401, 2010.
- [28] Kumbhar. A., Chumanov. G., J. Nanopart. Res. 7, 489–498, 2005.
- [29] Zhou. W. Y., Tang. S. Q., Wan. L., Wei. K., Li. D.Y., J. Mater. Sci. 39, 1139–1144, 2004.
- [30] Aberoomand –Azar. P., Moradi Dehaghi. S., Samadi. S., Saber Tehrani. M., Givianrad. M. H., Turk. J. Chem., 35, 37-44, 2011.

Preparation of nano-composite TiO_2/Sb on substrate of carboxylated nanotubes and investigation the photocatalytic activity for degradation of azo dyes

M. Mohammadi¹, Sh. Moradi^{2,*}, A. Vaziri³ and M. Nozari⁴

1. MSc in Plymer Engineering, Faculty of Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant prof. of Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. PhD of Applied Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Recieved: August 2015, First Revised: October 2015, Second Revised: November 2015, Accepted: December 2015

Abstract: The nano composite of $\text{MWCNT-COOH}/\text{TiO}_2$ and $\text{MWCNT-COOH}/\text{TiO}_2/\text{Sb}$ were prepared using titanium tetra isopropoxide and antimony doped on substrate of carboxylated multiwall carbon nanotubes following by calcination process. After production of the nano composites, their performance in the degradation of methyl orange dye was investigated. Two different calcination temperatures and different amounts of carbon nanotubes for degradation of azo dye were studied. The morphology of the synthesized composite and the presence of doping element were characterized by FE-SEM equipped with EDX spectroscopy and the crystalline structural properties were determined by XRD technique. Furthermore, FTIR spectrometer was used for measurements in the mid and near IR regions. The photocatalytic activities were evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange solution as a model of azo dyes by means of UVc lamp irradiation. The results show that the photocatalytic degradation in the presence of UVc lamp by using dopant element was faster than TiO_2 nano catalyst without any dopant. Also the best degradation time was 35 min which was related to $\text{MWCNT-COOH}/\text{TiO}_2$ and 25 min for $\text{MWCNT-COOH}/\text{TiO}_2/\text{Sb}$ by using 0.02 g MWCNT-COOH and the calcination temperature of 600 °C.

Keywords: Nano photocatalyst, Carbon nanotubes, Titanium dioxide, Antimony, Nano composite